

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-012903

(43)Date of publication of application : 29.01.1980

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

C08F 8/00

(21)Application number : 53-079810

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 03.07.1978

(72)Inventor : OZAWA HIROSHI
KOBAYASHI NOBUKI
ISHIKAWA KOJI
KIKUTA YOSHIO
HAMADA TAKAYOSHI

(54) TONER BINDER FOR ELECTRO PHOTOGRAPHY

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the charging characteristics, copying property, and fixing property and to obtain clear and spotless images as a result of the realization of high speed in electronic photography, by the use of a specified toner binder.

CONSTITUTION: 30 to 40 weight % of monomer bodies such as methacrylate glycidyl containing glycidyl group or α -methyl glycidyl group and other vinyl monomer of 60 to 97 weight %, which is capable of being copolymerized, are subjected to copolymerization, whereby a copolymer whose glass transition temperature is 20° C or more is obtained. Then, a bridging compound such as sebacic acid, which contains 2 to 6 functional group of one or more types in one molecule that can react with glycidyl group or α -methyl-glycidyl group included in the polymer at the time of heating, is blended so that ratio between the amount of the functional group and the amount of glycidyl group or α -methyl-glycidyl group becomes 3 to 30 weight %, thereafter it is heated and mixed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 特許公報(B2)

昭60-38700

⑬ Int. Cl.⁴G 03 G 9/08
C 08 F 8/08

識別記号

庁内整理番号

7265-2H
7167-4J

⑭ 公告 昭和60年(1985)9月2日

発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用トナーバインダー

⑯ 特 願 昭53-79810

⑰ 公 開 昭55-12903

⑱ 出 願 昭53(1978)7月3日

⑲ 昭55(1980)1月29日

⑳ 発 明 者 小 沢 宏 横浜市戸塚区中野町1071の2
㉑ 発 明 者 小 林 信 機 横浜市戸塚区飯島町2882番地
㉒ 発 明 者 石 川 耕 司 横浜市戸塚区飯島町2882番地
㉓ 発 明 者 菊 田 佳 男 逗子市久木4-10-8
㉔ 発 明 者 浜 田 隆 義 平塚市上吉沢330
㉕ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
㉖ 審 査 官 結 田 純 次
㉗ 参 考 文 献 特開 昭52-143025 (JP, A) 特開 昭53-57840 (JP, A)

I

2

⑳ 特許請求の範囲

- 1 (A) グリシジル基又はβメチルグリシジル基
を含有するビニル単量体3~40%とこれと共重
合可能な他のビニル単量体97~60重量%とを共
重合してなるガラス転移点が20°C以上の共重合
体(A)に、
(B) 共重合体(A)に含まれるグリシジル基又はβメ
チルグリシジル基と加熱時に反応しうる官能基
を一分子中に少く共一種以上で且つ合計2~6
個含有する架橋性化合物(B)を、官能基の量がグ
リシジル基又はβメチルグリシジル基に対して
3~30当量%の割合になるような量配合し、両
者を、加熱しながら混合して製造した電子写真
用トナーバインダー。

発明の詳細な説明

本発明は電子写真の現像に使用するトナーバインダーに関し特に高速複写機及び高速記録装置に適した性能を有するトナーバインダーに関する。

電子写真は静電氣的現象と光電効果を結びつけて光学的画像を記録する方法であり、その工程の迅速性、簡便性によつて事務用複写を中心に写真印刷など各方面で広く実用されている。

現在電子写真として広く実用されている方法は、まず光導電性感光体をあらかじめ一様に帯電した後、光像にさらすことにより露光部分の静電

荷を消滅させて静電潜像を形成し、次いで静電潜像上にトナーと呼ばれる摩擦帯電性の微細に粉碎された着色樹脂粉末を付着させてトナー像を形成し更に紙等の画像支持体にトナー像を転写したのち、加熱して定着し画像のコピーを得る方法である。

上記の電子写真法は、処理情報の増大に伴い、処理速度の高速化が望まれているが、鮮明で汚染のない画像を高速度で得るには、トナーの主成分である樹脂バインダー成分の改良が必要である。

鮮明で汚染のない良好な画像を得るには、特にトナーに対しては、良好な帯電特性、転写性及び定着性の点での改良が望まれているので、樹脂バインダーにもかかる性能の向上効果が期待される。

即ち、トナーは、ガラス玉、鉄粉等のキャリアーとの接触によつて均一に摩擦帯電し感光体上の静電潜像の静電荷にひきつけられて鮮明な像を形成し、次いで画線支持体へ効率よく転写され、速かに加熱ローラー中で定着されねばならないが、例えば処理速度の高速化によつて、静電潜像上へのトナーの付着ムラ、感光体から画像支持体への転写不良による感光体のクリーニング性の不良、更には熱定着の際における画像支持体上のトナー像が定着ローラー表面に付着し画像支持体に再転

3

移して画像を汚染しやすくなる等の欠点が生じやすい。特に定着ローラーについて言えば、定着ローラーには鋼性のロールに硬質クロムメッキしたものとアルミニウム等のロールにテフロン等の樹脂コーティングしたものがある。前者はローラー表面にトナー像が付着する事は少ないものの、複写紙面の光沢が著しく大となり見にくくなるという欠点を有する。またローラー自体も重くなる為、装置の重量が大となり好ましくない。一方、後者の場合は複写紙面の光沢が大となる事もなく、またローラー自体もそれほど重くないので、市販の複写機等実際の装置においては大部分が樹脂コーティングした定着ローラーが使われている。

しかしながら樹脂コーティングローラーの表面は硬質クロムメッキローラーのような鏡面仕上げとはなっていないので、トナー像の表面付着の問題が生じ易い。これは特に処理速度が高速になればなるほど問題となる。従つて高速複写においては樹脂コーティングした定着ローラーへの付着の少ないトナーの開発が一つの課題であつた。

またトナーは通常カーボンブラック等の着色顔料、トナーバインダー、極性調整剤よりなつている。即ち良好な帯電特性はトナーバインダーのみでは得る事は難しく、極性調整剤を併用する必要がある。極性調整剤は染料である場合が多いが、一般的にはトナーバインダーとの相溶性が悪く均一分散させる為には多大の労力を必要とする上、エイメス・テスト (Ames Test) により発癌性の疑いがもたれるものもあつて、極性調整剤を併用しなくても安定な帯電性を有するトナーバインダーの開発が望まれていた。

従来、トナーバインダーとしてはポリスチレン、ポリメタクリル酸エステル、ポリビニルアセテート、ポリ塩化ビニル、クマロン樹脂、キシレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂等の合成樹脂が提案され又実用されているが、上記した電子写真法の高速化に供う要求特性を十分満足する到っていない。

本発明は、極性調整剤を使用しなくてもトナーの帯電特性、転写性、及び定着性が優れ、その結果鮮明で汚染のない画像を与える電子写真の高速化に伴う著しく改良したトナーバインダーを提供することにある。

4

すなわち、本発明は

(A) グリシジル基又は β メチルグリシジル基を含有するビニル単量体3~40重量%と、これと共重合可能な他のビニル単量体97~60重量%とを共重合してなるガラス転移点が20°C以上の共重合体(A)に

(B) 共重合体(A)に含まれるグリシジル基又は β メチルグリシジル基と加熱時に反応しうる官能基を一分子中に少く共一種以上で且つ合計2~6個含有する架橋性化合物(B)を、官能基の量がグリシジル基又は β メチルグリシジル基に対して3~30当量%の割合になるように量配合し、両者を加熱しながら混合して製造した電子写真用トナーバインダーである。

上記(A)の共重合体は、グリシジル基又は β メチルグリシジル基を含有するビニル単量体であつて、たとえばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸 β メチルグリシジル、メタクリル酸 β メチルグリシジル、アリルグリシジールエーテル及びアリル β メチルグリシジールエーテル等があり、これらビニル単量体の一種以上と、これと共重合可能な他のビニル単量体とを溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合等の公知の重合方法によつて共重合を行うことによつて得られる。他のビニル単量体の例としてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フルフリル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フルフリル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きアクリル酸又はメタクリル酸のエステル類、スチレン、ビニルトルエン、 α メチルスチレンの如き芳香族ビニル単量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル

5

の如きビニルエステル類、アクリロニトリル、メ
タクリロニトリル、アクリルアミド、ジメチルア
クリルアミド、ビニルピロリドンの如き含窒素単
量体等があり、この他マレイン酸、フマル酸、
イタコン酸等の不飽和二塩基酸のジアルキルエス
テル類も含むものとする。

共重合体(A)に含まれるビニル単量体の共重合割
合は、3~40重量%であり、3重量%未満では鮮
明な画像がえられず又熱定着時の定着ローラー表
面の汚染も大きく不適であり又、40重量%をこえ
ると熱定着が不良となつてキメのこまかい画質が
えられず不適である。

又、共重合体(A)のガラス転移点が20°C未満で
は、トナーが固結して粉状を保ちえず不適当であ
る。

尚、ガラス転移点は、デイトメーターを用い
て比容の温度依存性をしらべ、その変曲点を求め
ることによつて測定される。

架橋性化合物(B)としては、グリシジル基又は β メ
チルグリシジル基と反応しうるカルボキシル基、
アミノ基、芳香族水酸基の如き官能基を有する化
合物であつて例えば、コハク酸、アジピン酸、ピ
メリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン
二酸、ブラシル酸、ヘキサデカン二酸、アイコサ
ン二酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタ
ル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタ
ル酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、ブ
タンテトラカルボン酸の如き多塩基酸類、ジアミ
ノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスル
フオン、ジアミノベンゼンの如き多価アミン類、
ビスフェノールA、パライソプロペニルフェノール
ダイマー、ノボラックの如き多価フェノール類、
パラオキシ安息香酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン
酸の如きオキシカルボン酸類、パラアミノ安息香
酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、リジン、
 ω -アミノウンデカン酸の如きアミノカルボン酸類、
アミノフェノール類、或いは分子末端に1分子当
り平均して2~6ケのカルボキシル基、芳香族ヒ
ドロキシル基又はアミノ基を一種以上含有するポ
リエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン
樹脂、ポリビニル樹脂等が用いられる。

架橋性化合物(B)の共重合体(A)に対する配合割合
は、共重合体(A)に含まれるグリシジル基又は β メ
チルグリシジル基(グリシジル基及び β メチルグ

6

リシジル基が存在する場合は、その合計量)に対
し、グリシジル基又は β メチルグリシジル基と反
応しうる架橋性化合物中の官能基が3~40当量%
となるような割合で配合することが必要であり、
3当量%未満では静電潜像へのトナーの付着ムラ
や画像支持体への転写性が低下し、又感光体のク
リーニング性、熱定着時のローラーの汚染等があ
つて良好な画像がえられず、又40当量%をこえる
と熱定着時のトナーの熱溶解が不良となつて鮮明
な画像が得られない。

架橋性化合物(B)に含有されるグリシジル基又は
 β メチルグリシジル基と反応する官能基は、1分
子当たり2個未満では、感光体のクリーニング性や
熱定着時のローラー汚染等を改良するに不充分で
あり又6個を越えて含有すると熱定着時のトナー
の熱溶解が不良となつて鮮明な画像が得られず不
適である。

共重合体(A)と架橋性化合物(B)は、カーボンブラ
ックをはじめ公知の有機顔料、染料等の着色剤と
共に100~200°Cの温度において加熱練合すること
によつて架橋性化合物(B)の官能基を、共重合体(A)
に含まれるグリシジル基又は β メチルグリシジル
基に対し反応させた後冷却し、更に微粉碎するこ
とによつてトナーが製造される。

尚、トナーの製造にあつては、共重合体(A)、
架橋性化合物(B)及び着色剤の他に、本発明の目的
がそこなわれない範囲において、例えばポリスチ
レン、ポリメタクリル酸エステル樹脂、ポリビニ
ルアセテート、ポリ塩化ビニル、クマロン樹脂、
キシレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹
脂、ポリアミド樹脂等の公知の樹脂を混合しても
よく、その他顔料分散剤、可塑剤、流動調整剤或
いはグリシジル基又は β メチルグリシジル基と架
橋性化合物との反応促進剤等を加えても良い。

かくして得られた本発明に係るトナーバイン
ダーを使用すれば、極性調整剤を使用することな
く、帯電特性の優れたトナーを得ることができ、
かかるトナーを高速複写機及び高速記録装置に適
用することにより、長時間にわたり鮮明な画像を
得ることが出来る。

次に実施例を示し本発明を説明する。

実施例 1

メタクリル酸グリシジル20重量%、メタクリル
酸ノルマルブチル40重量%及びスチレン40重量%

をトルエン中で重合開始剤アゾビスイソブチロニトリルの存在下で共重合し、重合が完結した後にトルエンを溜去して得られた固型の共重合体(A) (ガラス転移点48°C、数平均分子量8500) 100重量部とセバシン酸1.5重量部とカーボンブラック8.1重量部とをバンバリミキサーにて150°Cの温度条件で10分間練合した後冷却し、微粉碎機で粉碎し、粒径20~50 μ の粒子を集めてトナーを製造した。

このトナーを用いて表面をテフロンコーティングした定着ローラーを有する高速複写機である富士ゼロックス社製3600Rで毎分60枚の速度で複写を行つた結果、汚染のない鮮明な画像が24時間の連続使用(複写枚数にして86400枚)においても得られると共に、感光体及び定着ローラーへの付着も認められなかつた。尚、上記トナーにおいては共重合体のグリシジル基に対し架橋性化合物(B)であるセバシン酸の官能基の割合は10.5当量%であり、又バンバリミキサー中での架橋性化合物の共重合体との反応率は、電位差滴定の結果から87%であつた。

実施例 2

メタクリル酸グリシジル15重量%、アリルグリシジルエーテル5重量%、メタクリル酸エチル20重量%、フマル酸ジブチル10重量%及びスチレン50重量%を実施例1と同様にして重合し、固型の共重合体(A) (ガラス転移点55°C、数平均分子量6200) を得て、その共重合体(A)100重量部とパラオキシ安息香酸2重量部とカーボンブラック8.2重量部とをバンバリミキサーにて150°Cの温度条件で10分間練合した後冷却し、微粉碎機で粉碎し粒径が20~50 μ の粒子を集めてトナーを製造した。

このトナーを用いて、実施例1と同様の方法で複写を行つた結果、汚染のない鮮明な画像が24時間の連続使用においても得られると共に、感光体及び定着ローラーへの付着もみられなかつた。

尚、上記トナーにおいて共重合体のグリシジル基に対する架橋性化合物(B)であるパラオキシ安息香酸の割合は18.3当量%であり、又バンバリミ

キサー中での架橋性化合物(B)の共重合体(A)との反応率は75%であつた。

比較例 1

実施例1で調整した固型の共重合体100重量部とカーボンブラック8重量部とを架橋性化合物を加えることなく、バンバリミキサーにて150°Cで10分間練合した後冷却し、微粉碎機で粉碎し粒径が20~50 μ の粒子を集めてトナーを調整した。

このトナーを用いて実施例1と同様の方法で複写を行つたところ、最初鮮明な画像が得られていたが、約5時間連続使用後(複写枚数にして約18000枚)、感光体及び定着ローラーにトナーが付着し、複写した画像にカブリ(白紙部分に画像でない黒点の発生)を起した。

比較例 2

トナー用バインダーとして市販されているスチレン・メタクリル酸ノルマルブチル共重合体100重量部とカーボンブラック8重量部とをバンバリミキサーにて150°Cで、10分間練合した後冷却し、微粉碎機で粉碎し粒径が20~50 μ の粒子を集めてトナーを製造した。

このトナーを用いて実施例1と同様の方法で複写を行つたところ画像の漆黒さや肉もち感、平滑性が劣つて鮮明な画像が得られず又、連続使用を行ううちに、比較例1と同様カブリを生じた。

比較例 3

エピコート#1004(油化シエルエポキシ社製エポキシ樹脂、エポキシ当量920)とステアリン酸とを反応させて得たエステル化エポキシ樹脂(エポキシ当量1800、融点93°C)75重量部とエピコート#1009(油化シエルエポキシ社製エポキシ樹脂、エポキシ当量2700)25重量部とカーボンブラック10重量部とスピリットブラック4重量部をバンバリミキサーにて150°Cの温度条件で10分間混練した後冷却し、微粉碎機で粉碎し、粒径20~50 μ の粒子を集めてトナーを製造した。

このトナーを用いて実施例1と同様にして複写を行つたが、初期より複写した画像にカブリを生じ、また定着ローラーへのトナーの付着が生じた。